



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



⑪ Veröffentlichungsnummer: 0 582 209 A1

⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑬ Anmeldenummer: 93112111.5

⑮ Int. Cl.⁵: C07C 217/08, C07C 229/12,
C07C 229/22, C07D 207/44,
C07D 207/40, C07D 207/26,
B01F 17/00

⑭ Anmeldetag: 29.07.93

⑯ Priorität: 03.08.92 DE 4225619

⑰ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
09.02.94 Patentblatt 94/06

⑱ Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE ES FR GB LI NL

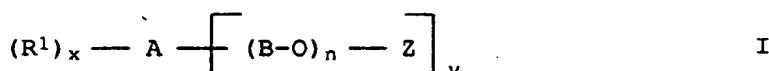
⑲ Anmelder: BASF Aktiengesellschaft
Carl-Bosch-Strasse 38
D-67063 Ludwigshafen(DE)

⑳ Erfinder: Ter Maat, Johan Herman Hendrik
F 2, 8
D-6800 Mannheim 1(DE)
Erfinder: Meyer, Marion, Dr.

Werderstrasse 20
D-6800 Mannheim 1(DE)
Erfinder: Oppenlaender, Knut, Dr.
Otto-Dill-Strasse 23
D-6700 Ludwigshafen(DE)
Erfinder: Zirnstein, Walter
Ruhweg 13
D-6905 Schriesheim(DE)
Erfinder: Denzinger, Walter
Wormser Landstrasse 65
D-6720 Speyer(DE)
Erfinder: Franz, Lothar, Dr.
Pfalzring 198
D-6704 Mutterstadt(DE)

㉑ Alkoxylierungsprodukte und Ihre Verwendung als Dispergatoren.

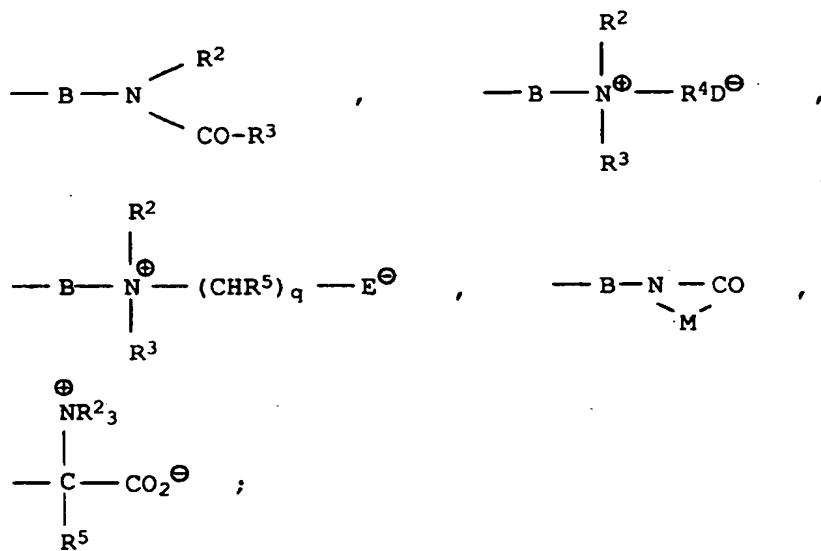
㉒ Als Dispergatoren geeignete Alkoxylierungsprodukte der allgemeinen Formel I



in der die Variablen folgende Bedeutung haben:

- A Sauerstoff oder eine -CO-O-Gruppe, wenn x und y für 1 stehen, oder Stickstoff, wenn x + y = 3 ist,
- B Ethylen oder 1,2-Propylen;
- Z eine der Gruppen

EP 0 582 209 A1

 D^\ominus

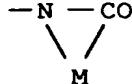
Formiat, Acetat, Propionat, Hydroxid;

 E^\ominus

Carboxylat, Sulfonat;

 M

eine Brückengruppierung zur Vervollständigung eines Pyrrolidon-, Succinimid- oder Maleimidrings als Gruppierung

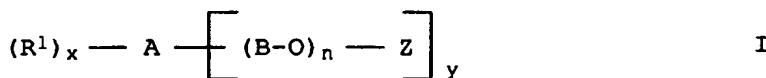
 n 1 bis 50; q 1 bis 4; x, y 1 oder 2 mit der Maßgabe, daß $x + y \leq 3$ ist; R^1 C_8 - C_{30} -Alkyl; wenn A für Sauerstoff steht: C_4 - C_{12} -alkylsubstituiertes Phenyl; R^2, R^3, R^4 Wasserstoff, Methyl oder Ethyl; R^5 Wasserstoff oder Methyl.

ein Verfahren zu ihrer Herstellung, ihre Verwendung für die Dispergierung feinteiliger Feststoffe in fließfähigen Medien und die Alkoxylierungsprodukte enthaltende Zubereitungen.

EP 0 582 209 A1

Die vorliegende Erfindung betrifft neue, als Dispergatoren geeignete Alkoxylierungsprodukte der allgemeinen Formel I

5



10 in der die Variablen folgende Bedeutung haben:

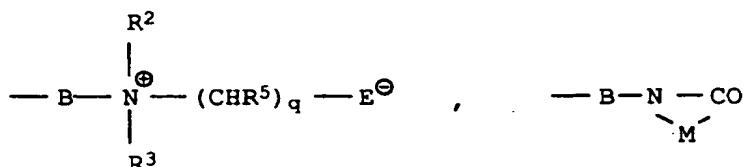
A Sauerstoff oder eine -CO-O-Gruppe, wenn x und y für 1 stehen, oder Stickstoff, wenn x + y = 3 ist,
 B Ethylen oder 1,2-Propylen;
 Z eine der Gruppen

15

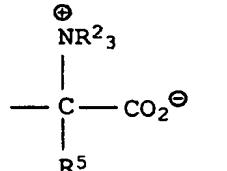
20



25



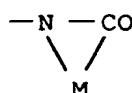
30



35

D⁰ Formiat, Acetat, Propionat, Hydroxid;
 E⁰ Carboxylat, Sulfonat;
 40 M eine Brückengruppierung zur Vervollständigung eines Pyrrolidon-, Succinimid- oder Mal-
 enimimidrings als Gruppierung

45



50 n 1 bis 50;

q 1 bis 4;

x, y 1 oder 2 mit der Maßgabe, daß x + y ≤ 3 ist;

R¹ C₈-C₃₀-Alkyl; wenn A für Sauerstoff steht: C₄-C₁₂-alkylsubstituiertes Phenyl;

R², R³, R⁴ Wasserstoff, Methyl oder Ethyl;

R⁵ Wasserstoff oder Methyl.

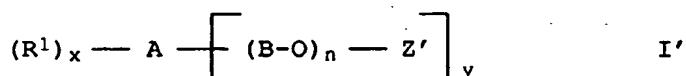
55 Außerdem betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung der Alkoxylierungsprodukte I, ihre Verwendung zur Dispergierung feinteiliger Pulver in fließfähigen Medien und weiterhin Zubereitungen, die die Verbindungen I enthalten.

Für eine Vielzahl technischer Verfahren ist es unerlässlich, feinteilige Pulver in stabile Dispersionen zu überführen. Zur Dispergierung in einem Medium, in dem die Pulver nicht löslich sind, werden Dispergatoren verwendet. Da sich die Anforderungen an Dispergatoren durch die große Zahl verschiedener Pulver und möglicher Dispergiermedien stark unterscheiden, sind unwirtschaftliche Einzellösungen für Dispergierprobleme, d.h. ein bestimmter Dispergator für eine spezielle Kombination von Pulver und Dispergiermedium, weit verbreitet.

Aus der GB-A 1 342 746 sind Polyester aus Hydroxycarbonsäuren und deren Verwendung als Dispergatoren für eine Reihe von Pigmenten in organischen Lösungsmitteln bekannt. Für eine Anwendung in Wasser sind diese Dispergatoren aber nicht geeignet.

Weiterhin sind aus der DE-A 40 26 965 gießfähige Formmassen bekannt, die neben sinterbaren Pulvern sowie organischen Lösungsmitteln aus der Reihe der Alkane, Ether, Ester und Ketone Dispergatoren der allgemeinen Formel I' enthalten.

15



Diese Verbindungen unterscheiden sich in der polaren Endgruppe Z' von den erfindungsgemäßen Verbindungen I.

Z' steht für Wasserstoff, einen Sulfonsäurerest, einen Phosphorsäurerest, eine Carboxylatgruppe, eine Aminogruppe oder eine Amidgruppe mit einer freien Aminokomponente.

Diese Dispergatoren sind für die genannten organischen Dispergiermedien gut geeignet, lassen aber in alkohol- und wasserhaltigen Medien zu wünschen übrig.

Neben einer homogenen Verteilung der Pulver in den Dispersionen soll ein Dispergator weiterhin einen möglichst hohen Füllgrad der Dispersionen mit dem jeweiligen Pulver erlauben, da die Verarbeitung (z.B. durch Mahlen) hochgefüllter Dispersionen in der Regel wirtschaftlicher ist als die niedriger gefüllter, solange die Viskosität bestimmte Grenzen nicht übersteigt.

Es bestand daher die Aufgabe, Verbindungen zu finden, die breite Dispergiereigenschaften bieten, d.h. viele verschiedene Pulver jeweils in verschiedenartigen Medien dispergieren. Weiterhin sollen sie einen hohen Füllgrad ermöglichen bzw. bei konstantem Füllgrad die Herstellung möglichst niedrigviskoser Zubereitungen erlauben.

Demgemäß wurden die eingangs definierten Alkoxylierungsprodukte gefunden.

Weiterhin wurde ein Verfahren zur Herstellung der Verbindungen I gefunden sowie die Verwendung von I als Dispergatoren für feinteilige Pulver in fließfähigen Medien. Außerdem wurden Zubereitungen gefunden, die neben feinteiligen Pulvern und fließfähigen Medien eine Verbindung I enthalten.

Im einzelnen haben die Variablen und Gruppierungen folgende Bedeutung:

A vorzugsweise Sauerstoff, daneben eine -CO-O-Gruppe, wenn x und y für 1 stehen;

40 B weiterhin Stickstoff, wenn x + y = 3 ist;

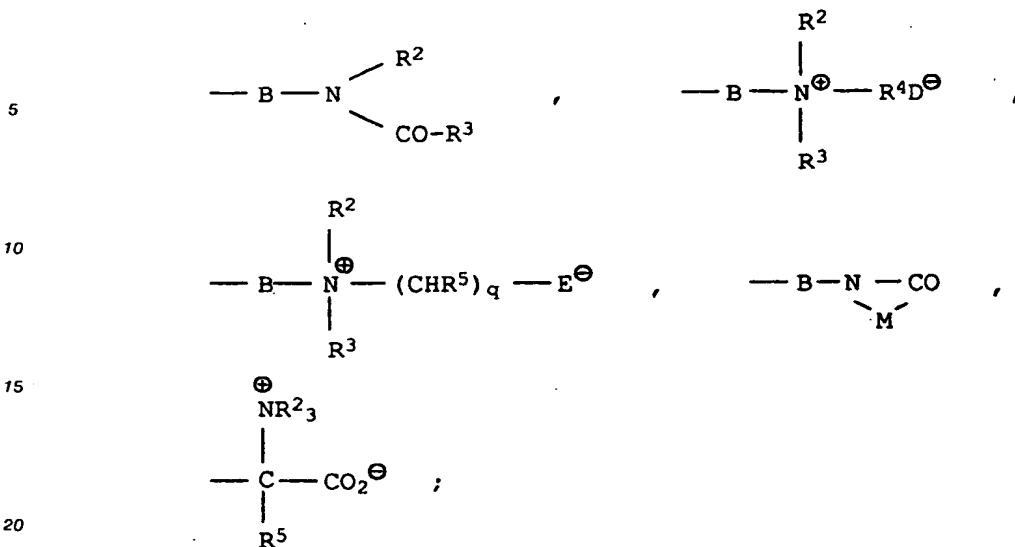
B vorzugsweise Ethylen, daneben 1,2-Propyliden;

Z eine der Gruppen

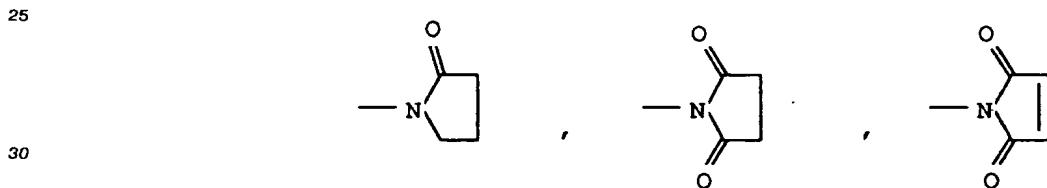
45

50

55

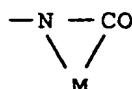


wobei folgende Gruppen bevorzugt sind:

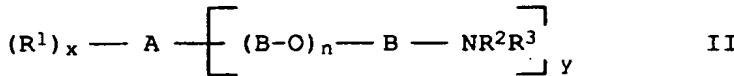


$$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}^+ \text{R}^2\text{R}^3\text{-CH}_2\text{-CO}_2^-$$

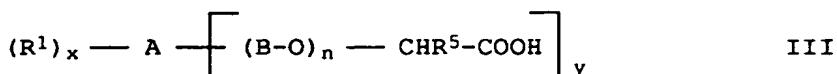
35 D^e vorzugsweise Acetat, aber auch Formiat, Propionat und Hydroxyd;
 E^e vorzugsweise Carboxylat, daneben Sulfonat;
 M eine Brückengruppierung zur Vervollständigung eines Pyrrolidon-, Succinimid- oder Mal-
 einimidrings als Gruppierung



45	n	1 bis 50, vorzugsweise 2 bis 25;
	q	1 bis 4, wovon 1 bevorzugt wird;
	x, y	1 oder 2 mit der Maßgabe, daß $x + y \leq 3$ ist;
50	R ¹	vorzugsweise eine C ₈ -C ₃₀ -, besonders eine C ₁₂ -C ₁₈ -Alkylgruppe, darunter besonders Gemische aus C ₁₃ /C ₁₅ -Oxoalkoholresten sowie C ₁₂ /C ₁₄ - und C ₁₆ /C ₁₈ -Fettalkoholresten; daneben im Falle, daß A für Sauerstoff steht, ein C ₄ -C ₁₂ -alkylsubstituierter Phenylrest, von denen tert.-Butyl-, iso-Octyl- und iso-Nonylphenyl bevorzugt werden;
	R ² , R ³ , R ⁴	vorzugsweise Wasserstoff und Methyl, aber auch Ethyl;
	R ⁵	Wasserstoff, Methyl.
55	Bei den Verbindungen I handelt es sich um Alkylenoxid- oder Polyalkylenoxidderivate mit den Resten (R ¹) _x -A- und -Z als terminierende Gruppen.	
	Zweckmäßigerweise geht man zur Synthese von I von aminierten Alkoxyalkoholen II	



oder oxidierten Alkoxyalkoholen III



15 aus.

Bedeutet A Sauerstoff, erhält man die Verbindungen II durch Alkoxylierung eines Alkohols R^1-OH mit einem Alkylenoxid und weitere Aminierung, z.B. nach der Lehre der US-A-3 440 029. Eine vollständige Methylierung am Stickstoffatom ist gewünschtenfalls durch eine Umsetzung mit Ameisensäure und Formaldehyd möglich.

20 Bedeutet A die $-CO-O$ -Gruppe, wird die Synthese von II analog zur oben beschriebenen Reaktion mit einer Carbonsäure R^1-COOH anstelle eines Alkohols durchgeführt.

Steht A für Stickstoff, werden aminierte Fettalkohole, die z.T. im Handel oder nach bekannten Methoden erhältlich sind, alkoxyliert und wie oben beschrieben aminiert. Dabei kann das Stickstoffatom zwei Alkyreste und somit eine Alkylenoxideinheit oder aber einen Alkylrest und zwei Alkylenoxideinheiten tragen.

25 Die Verbindungen III sind durch Oxidation anstelle einer Aminierung der vorstehend beschriebenen Alkoxyalkohole erhältlich. Teilweise sind sie auch im Handel erhältlich.

In die so gewonnenen Zwischenverbindungen II bzw. III werden durch Folgereaktionen die polaren Endgruppen Z eingeführt.

30 Im einzelnen wird dazu eine Verbindung II, in der mindestens einer der Reste R^2 und R^3 für Wasserstoff steht, in bekannter Weise mit einer Carbonsäure R^3-COOH zum Amid umgesetzt.

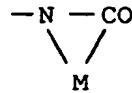
Die Umsetzung einer Verbindung II mit einer C_1-C_3 -Carbonsäure unter weniger drastischen Reaktionsbedingungen als im vorstehenden Fall führt zu C_1-C_3 -Carbonsäuresalzen.

Weiterhin können die Verbindungen II mit Chlorwasserstoffsäure zu den entsprechenden Chloriden umgesetzt werden, welche durch Reaktion mit Silberhydroxid zu Ammoniumhydroxiden umgesetzt werden können.

35 Erfindungsgemäße Betaine können erhalten werden, wenn eine Verbindung II mit einer ω -Chlor- (C_2-C_4) -carbonsäure oder deren Alkalimetallsalz reagiert.

Eine Verbindung II mit endständiger NH_2 -Gruppe kann durch Umsetzung mit γ -Butyrolacton, Bernstein-säureanhydrid bzw. Maleinsäureanhydrid in eine Verbindung I überführt werden, in der

40



45

für eine N-Pyrrolidon-, N-Succinimid- bzw. N-Maleinimidgruppe steht.

Schließlich führt die α -Halogenierung einer Verbindung III und anschließende Substitution mit Ammoniak oder einem Amin gefolgt von einer Alkylierung am Stickstoff, z.B. mit einem Alkyliodid, zu einem Betain, in dem Z für $-CR^5(N^{\oplus} R^2_3)CO_2^{\ominus}$ steht.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen I finden Verwendung zur Dispergierung feinteiliger Feststoffe in einem fließfähigen Medium.

Derartige Feststoffe sind neben anorganischen und organischen Pigmenten bevorzugt oxidische oder nichtoxidische keramische Pulver und Metallpulver.

55 Als oxidische Pulver sind u.a. MgO , TiO_2 , ZrO_2 , CrO_2 , Y_2O_3 , Al_2O_3 und Fe_2O_3 zu nennen, aber auch Mischoxide wie $BaTiO_3$, Aluminiumsilikate, stabilisierte Zirkonoxide und Ferrite.

Als nichtoxidische keramische Pulver kommen u.a. SiC , Si_3N_4 , BN , AlN und WC in Betracht. Auch Graphit kommt in Betracht.

EP 0 582 209 A1

Beispiele für Metalle sind Fe, Ni, Cr, Mo und das Halbmetall Si.

Feinteilig bedeutet, daß die mittleren Korngrößen im allgemeinen 0,1 bis 50 μm betragen.

Fließfähige Medien umfassen Flüssigkeiten, die bei Raumtemperatur flüssig sind, wie Wasser oder organische Lösungsmittel wie Alkohole, Ether, Etheralkohole, Ester, aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe, halogenierte Kohlenwasserstoffe, Amine, Amide und Nitroverbindungen. Selbstverständlich können auch Mischungen dieser Stoffe verwendet werden.

Weiterhin kommen Stoffe in Betracht, die erst bei höherer Temperatur als Raumtemperatur fließfähig werden, wie Wachse und thermoplastische Polymere, z.B. Polymethylmethacrylat, Polystyrol, Polyamide, Polyoxymethylen, Polyethylen und Polyester. Es kommen auch Lösungen von Monomeren oder Polymeren in Betracht.

Aus den oben genannten feinteiligen Feststoffen, den fließfähigen Medien sowie Verbindungen der Formel I sind erfindungsgemäße Zubereitungen erhältlich.

Diese enthalten in der Regel:

20 - 99,8 Gew.-% feinteilige Feststoffe,

15 0,1 - 80 Gew.-% fließfähiges Medium und

0,1 - 20 Gew.-% Verbindung I, vorzugsweise 0,1-5 Gew.-%.

Weiterhin können die Zubereitungen für die jeweilige Verwendung übliche Hilfs- und Zusatzstoffe enthalten, z.B. Weichmacher, Wasserrückhaltestoffe, Entformungshilfen, UV-Stabilisatoren und Korrosionsinhibitoren.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Zubereitungen erfolgt in an sich bekannter Weise. So hat es sich besonders bewährt, im kleinen Maßstab die Dispergierung mit Ultraschallwellen vorzunehmen, indem Dispergiermedium und Dispergator in einem Ultraschallbad mit dem Feststoff versetzt werden.

Für größere Ansätze wird man zweckmäßigerweise auf die Vermahlung, z.B. in einer Kugelmühle, zurückgreifen oder Kneter verwenden. Hochgefüllte Kunststoffe können vorteilhaft in einem Extruder hergestellt werden. Dabei können Pulver und Dispergator getrennt oder Granulate aus Pulver, das mit dem Dispergator beschichtet ist, verwendet werden. Die Granulate können durch Vermischen eines Pulvers und Dispergators in einem Lösungsmittel und anschließendes Entfernen des Lösungsmittels bis zur Trockne hergestellt werden.

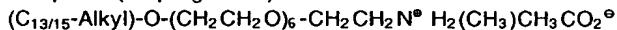
Die neuen Verbindungen I erlauben die Dispergierung verschiedener Pulver in polaren, mittelpolaren und schwach polaren Lösungsmitteln. Dabei werden hohe Füllgrade erzielt und die Dispersionen weisen eine relativ niedrige Viskosität bei konstanten Füllgraden auf.

Beispiele

1. Herstellung der Verbindungen I

35

Beispiel 1 (Dispergator A)



Ein ethoxylierter $\text{C}_{13}\text{-C}_{15}$ -Oxoalkohol (Verhältnis von C_{13} zu C_{15} 2:1) mit einem Ethoxylierungsgrad von 40 7 wurde mit Methylamin aminiert. Zu 100 g des so erhaltenen Aminierungsproduktes wurden 11,2 g Essigsäure gegeben. Überschüssige Essigsäure wurde bei 80 °C im Vakuum entfernt und es verblieb eine gelbe Flüssigkeit.

Beispiel 2 (Dispergator B)
45 $(\text{C}_{13/15}\text{-Alkyl})\text{-O-(CH}_2\text{CH}_2\text{O)}_6\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{N}^{\oplus}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CO}_2^{\ominus}$

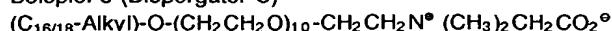
100 g des unter Beispiel 1 hergestellten Aminierungsproduktes wurden mit 43 g konz. Ameisensäure und 16,8 g einer 40 gew.-%igen Formalinlösung 2 h unter Rückflußkühlung erhitzt, neutralisiert, azeotrop mit Toluol destilliert und filtriert.

50 Das Lösungsmittel wurde entfernt.

50 g der so erhaltenen schwach gelben Flüssigkeit wurde 5 h mit 13,8 g einer wäßrigen 50 gew.-%igen Lösung des Natriumsalzes der Chloressigsäure unter Rückflußkühlung erhitzt. Nach Abtrennung des Wassers und Salzes verblieb eine braune viskose Flüssigkeit.

EP 0 582 209 A1

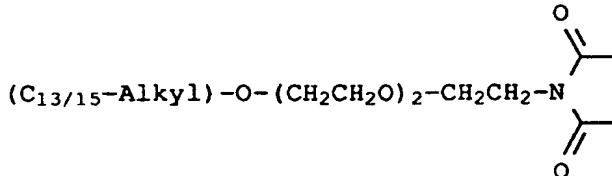
Beispiel 3 (Dispergator C)



In Analogie zu Beispiel 1 wurde ein ethoxylierter $C_{16}\text{-C}_{18}$ -Fettalkohol (Verhältnis von C_{16} zu C_{18} 0,5:1) mit einem Ethoxylierungsgrad von 11 mit Methylamin aminiert und analog zu Beispiel 2 methyliert und zum Betain umgesetzt.

Beispiel 4 (Dispergator D)

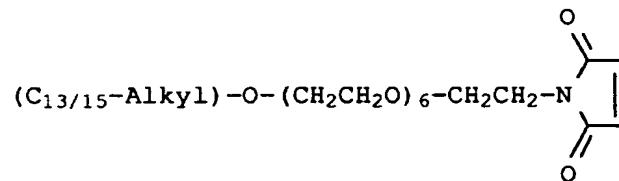
10



Ein $C_{13}\text{-C}_{15}$ -Oxoalkohol (Verhältnis von C_{13} zu C_{15} 2:1) mit einem durchschnittlichen Ethoxylierungsgrad von 3 wurde mit einem Überschuß Ammoniak aminiert. Zu 100 g des so erhaltenen Aminierungsproduktes wurden 29 g Bernsteinsäureanhydrid gegeben. Bei 150°C wurde 2 h Wasserstrahlvakuum angelegt. Es wurde eine dunkelbraune Flüssigkeit erhalten.

Beispiel 5 (Dispergator E)

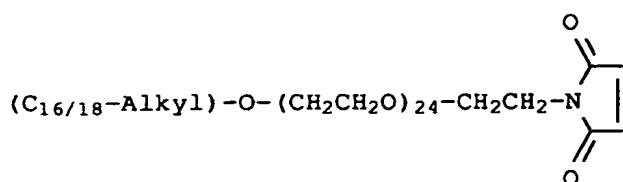
25



35 Ein ethoxylierter $C_{13}\text{-C}_{15}$ -Fettalkohol (Verhältnis von C_{13} zu C_{15} 2:1) mit einem Ethoxylierungsgrad von 7 wurde mit Ammoniak aminiert. 100 g der so erhaltenen farblosen Flüssigkeit wurden mit 19 g Maleinsäureanhydrid 2 h auf 160°C erhitzt, wobei Wasserstrahlvakuum angelegt wurde. Es wurde eine dunkelbraune Flüssigkeit erhalten.

40 Beispiel 6 (Dispergator F)

45

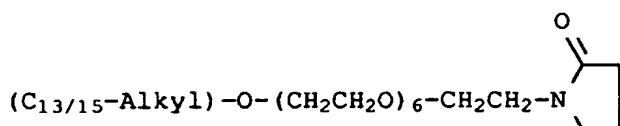


50 Ein ethoxylierter $C_{16}\text{-C}_{18}$ -Fettalkohol (Verhältnis C_{16} zu C_{18} 0,5:1) mit einem Ethoxylierungsgrad von 25 wurden mit Ammoniak aminiert. 100 g des so erhaltenen farblosen Wachs wurden mit 7,2 g Maleinsäureanhydrid in Analogie zu Beispiel 5 umgesetzt. Es wurde ein goldbraunes Wachs erhalten.

55

Beispiel 7 (Dispergator G)

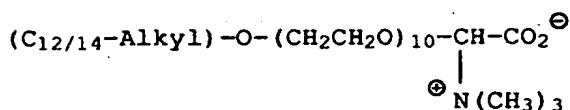
5



10 100 g des Aminierungsproduktes nach Beispiel 5 wurden mit 17 g γ -Butyrolacton 5 h auf 180 °C erhitzt. Es wurde eine hellbraune Flüssigkeit erhalten.

Beispiel 8 (Dispergator H)

15



20

100 g eines ethoxylierten C_{12} - C_{14} -Fettalkohols (Verhältnis C_{12} zu C_{14} 2:1) mit einem Ethoxylierungsgrad von 10 mit einer endständigen Carboxylgruppe wurde mit 1 g rotem Phosphor und 100 g Brom versetzt. Nach 1 Woche bei 50 °C wurden alle flüchtigen Bestandteile entfernt.

Der Rückstand wurde mit 100 ml einer 20 gew.-%igen wäßrigen Ammoniaklösung versetzt. Nach 4 Tagen 25 wurde das Wasser azeotrop entfernt, filtriert und flüchtige Bestandteile wurden abgezogen. Das Produkt wurde in 200 ml Nitromethan mit 100 g Methyliodid versetzt. Nach 30 min wurden bei 80 °C alle flüchtigen Bestandteile entfernt. Es verblieb eine hellbraune Paste.

2. Hochgefüllte Dispersionen

30

50 ml Lösungsmittel und die unten angegebene Menge Dispergator wurden unter Röhren vorgelegt und portionsweise unter Beschallung im Ultraschallbad mit den unten angegebenen Pulvern versetzt. Die Zugabe wurde abgebrochen, wenn der Ansatz nicht mehr rührbar war.

Als Vergleich wurde ein Dispergator folgender Struktur verwendet:

35 $(C_{13/15}\text{-Alkyl})\text{-O-(CH}_2\text{CH}_2\text{O})_7\text{-H}$
wobei das Verhältnis C_{13} zu C_{15} 2:1 betrug. Vom Vergleichsdispergator wurden die gleichen Mengen wie vom erfundungsgemäßen Dispergator eingesetzt.

Je größer die in die Dispersion einarbeitbare Menge Pulver ist, desto wirksamer ist der verwendete Dispergator.

40 Folgende Ansätze wurden gemacht:

	Pulver	Korngröße [μm]	Dispergatormenge [g]
45	ZrO_2 (5 Gew.-% Y_2O_3)	0,3	6
	SiC	0,6	3,2
	Y_2O_3	0,4	5
	Si_3N_4	0,7	3
50	Al_2O_3	0,7	4

2.1 Schwach polare Lösungsmittel

55 In der Tabelle sind die Pulvermengen angegeben, die in 50 ml Lösungsmittel der angegebenen Dispergatormenge rührbar waren.

EP 0 582 209 A1

5	Lösungsmittel	Pulver	Dispergator	Pulvermenge [g]	
				erfindungsgemäß	Vergleich
10	n-Octan	SiC	A	160	155
	n-Octan	Y_2O_3	C	190	150
	Toluol	SiC	E	160	70
	Toluol	Y_2O_3	E	205	105

2.2 Mittelstark polare Lösungsmittel

15	Lösungsmittel	Pulver	Dispergator	Pulvermenge [g]	
				erfindungsgemäß	Vergleich
20	Dimethylacetamid	Y_2O_3	E	195	110
	THF	Y_2O_3	C	180	115
	Butylacetat	ZrO_2	E	250	115
		Y_2O_3	E	195	65

2.3 Polare Lösungsmittel

30	Lösungsmittel	Pulver	Dispergator	Pulvermenge [g]	
				erfindungsgemäß	Vergleich
35	Wasser	Si_3N_4	C	145	110
	n-Butanol	SiC	E	155	90
		SiC	H	160	90
		Y_2O_3	E	195	75
40	iso-Propanol	Al_2O_3	E	200	160
		SiC	B	150	120
		Y_2O_3	E	165	130

45 2.4 Viskositätsmessung

In diesen Versuchen wurden 200 g Al_2O_3 -Pulver der mittleren Korngröße 0,7 μm zu 50 ml Lösungsmittel und 4 g erfindungsgemäßem Dispergator gegeben und durch Rühren im Ultraschallbad dispergiert. Bei einer Schergeschwindigkeit von 1000 s^{-1} wurde mit einem Rotationsviskosimeter die Viskosität bestimmt.

Je niedriger bei gleichem Füllgrad der Dispersion die Viskosität ist, desto wirksamer ist der verwendete Dispergator.

	Lösungsmittel	Dispergator	Viskosität [mPa·s]	
			erfindungsgemäß	Vergleich
5	n-Octan	G	33	36
	Toluol	E	34	(122 g)*
	THF	E	78	(115 g)*
		F	32	(115 g)*
10	Butylacetat	F	43	(85 g)*
		H	39	(85 g)*

* nicht rührbar

15

2.5 Viskosität bei Extrusion

Es wurde ein Granulat I aus ZrO_2 -Teilchen, die mit Dispergator E beschichtet waren, hergestellt. Dazu wurden 363 g ZrO_2 -Pulver (stabilisiert mit 5,2 Gew.-% Y_2O_3 ; Korngröße 0,3 μm), 5,45 g Dispergator E und 140 ml n-Octan 2 h bei 2200 min^{-1} in einer Rührwerkskugelmühle vermahlen. Die so erhaltene Dispersion wurde bei $100^\circ C$ im Vakuum zur Trockne eingeengt.

300 g des Granulates wurde zu 67 g Polyoxymethylen, das bei $162^\circ C$ in 300 ml Diethylenglykoldimethyläther gelöst wurde, gegeben und in ca. 30 s im Vakuum unter Aufschäumen vom Lösungsmittel befreit.

25 Das aufgeschäumte Produkt wurde zerkleinert.

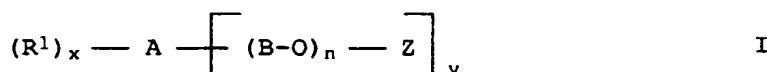
Zur Viskositätsmessung wurde die Zubereitung in einen $170^\circ C$ heißen Zylinder gegeben und bei konstanter Kolbengeschwindigkeit durch eine auswechselbare Düse extrudiert.

Die Schmelze aus dem Granulat I war durch eine Lochdüse mit 10 Löchern von 70 μm Durchmesser noch extrudierbar. Die so erzeugten Fasern erreichten eine Länge von mehreren Metern.

30 Ein Vergleichsgranulat II (mit dem Vergleichsdispergator in Analogie zu Granulat I hergestellt) war lediglich durch ein Loch von 2 mm Durchmesser extrudierbar.

Patentansprüche

35 1. Als Dispergatoren geeignete Alkoxylierungsprodukte der allgemeinen Formel I



40

in der die Variablen folgende Bedeutung haben:

A Sauerstoff oder eine -CO-O-Gruppe, wenn x und y für 1 stehen, oder Stickstoff, wenn

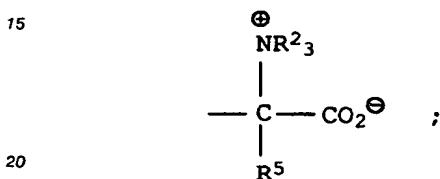
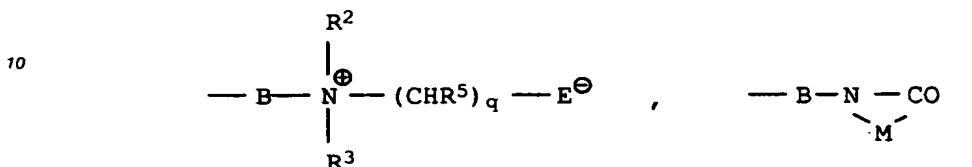
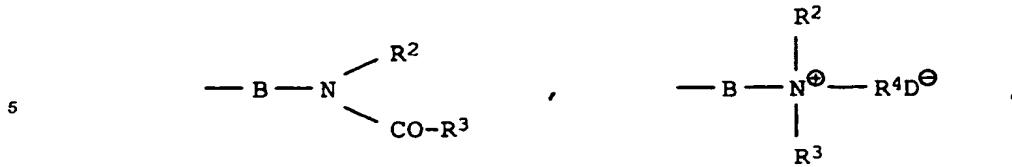
x + y = 3 ist,

45 B Ethylen oder 1,2-Propylen;

Z eine der Gruppen

50

55



D⁰ Formiat, Acetat, Propionat, Hydroxid;
 E⁰ Carboxylat, Sulfonat;
 25 M eine Brückengruppierung zur Vervollständigung eines Pyrrolidon-, Succinimid- oder Maleinimidrings als Gruppierung

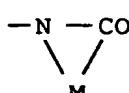


35 n 1 bis 50;
 q 1 bis 4;
 x, y 1 oder 2 mit der Maßgabe, daß x + y ≤ 3 ist;
 R¹ C₈-C₃₀-Alkyl; wenn A für Sauerstoff steht: C₄-C₁₂-alkylsubstituiertes Phenyl;
 R², R³, R⁴ Wasserstoff, Methyl oder Ethyl;
 R⁵ Wasserstoff oder Methyl.

40 2. Alkoxylierungsprodukte nach Anspruch 1, in denen B für einen Ethylenrest steht.

3. Alkoxylierungsprodukte nach Anspruch 1 oder 2 mit einem N-Pyrrolidon-, N-Succinimid oder N-Maleinimidring als Gruppe

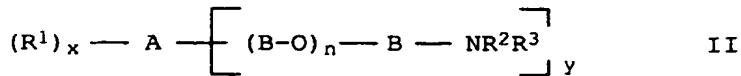
45



50

4. Alkoxylierungsprodukte nach Anspruch 1 oder 2, in denen Z für den Rest -CH₂CH₂N⁰ R²R³-CH₂-CO₂⁰ steht.

55 5. Verfahren zur Herstellung der Alkoxylierungsprodukte I gemäß den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man aminierte Alkoxyalkohole der allgemeinen Formel II

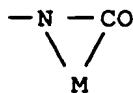


5

in an sich bekannter Weise

- für den Fall, daß mindestens einer der Reste R² und R³ für Wasserstoff steht, mit einer Carbonsäure oder ihren funktionellen Derivaten zu einem Amid,
- mit einer C₁-C₃-Carbonsäure zum entsprechenden Carbonsäuresalz,
- 10 - mit Chlorwasserstoffsäure zum Ammoniumchlorid und dann mit Silberhydroxid zum Ammoniumhydroxid umsetzt,
- mit einer ω -Chlor-C₂-C₄-carbonsäure oder deren Alkalimetallsalz zu einem Betain umsetzt,
- für den Fall, daß R² und R³ für Wasserstoff stehen, mit γ -Butyrolacton, Bernsteinsäureanhydrid oder Maleinsäureanhydrid zu Verbindungen umsetzt, in denen

15



20

für eine N-Pyrrolidon-, N-Succinimid- oder N-Maleimidgruppe steht, oder daß man endständig oxidierte Alkoxyalkohole der allgemeinen Formel III

25



30

in an sich bekannter Weise α -halogeniert und das Halogenatom durch eine Aminogruppe substituiert, so daß die Gruppe $-CR^5(N^+ R^2_3)CO_2^-$ für Z steht.

35

6. Verwendung der Alkoxylierungsprodukte I gemäß den Ansprüchen 1 bis 5 zur Dispergierung feinteiliger Feststoffe in einem fließfähigen Medium.
7. Zubereitungen, die neben feinteiligen Feststoffen und fließfähigen Medien Alkoxylierungsprodukte I gemäß den Ansprüchen 1 bis 5 enthalten.
8. Zubereitungen nach Anspruch 7, in denen der Feststoff ein Metallpulver, ein oxidisches oder nichtoxidisches keramisches Pulver ist.
- 40 9. Zubereitungen nach Anspruch 7 oder 8, in denen das fließfähige Medium ein Lösungsmittel und/oder ein thermoplastischer Kunststoff ist.

45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 93 11 2111

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE					
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrift Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)		
X	EP-A-0 182 669 (ATLANTIC RICHFIELD COMPANY) * das ganze Dokument * ---	1,2,4,6	C07C217/08 C07C229/12 C07C229/22 C07D207/44		
X	US-A-4 958 032 (O'LENICK, JR.) * das ganze Dokument * ---	1,3,4,6	C07D207/40 C07D207/26 B01F17/00		
X	EP-A-0 107 089 (PPG INDUSTRIES) * Ansprüche; Beispiele 1-3 * ---	1			
X	US-A-2 189 397 (HARRIS) * Seite 4, Spalte 2, Zeile 36 - Seite 5, Spalte 1, Zeile 25 * * Seite 1, Spalte 1, Zeile 1 - Zeile 35 * ---	1,2,6			
X	GB-A-1 087 415 (MARCHON PRODUCTS LTD.) * Ansprüche; Beispiele * ---	1,2,4,6			
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 103, no. 22, 2. Dezember 1985, Columbus, Ohio, US; abstract no. 179981r, TOHO CHEMICAL INDUSTRY CO. LTD. 'Amphoteric surface-active betaine compounds' Seite 100 ; Spalte 2 ; * Zusammenfassung * & JP-A-6 089 458 (TOHO CHEMICAL INDUSTRY CO. LTD.) ---	1,2,4,6	RECHERCHIERTE SACHGEBiete (Int. Cl.5) C07C C07D		
A	US-A-2 828 316 (PACINI ET. AL.) * das ganze Dokument * ---	1,2			
A	US-A-2 170 111 (BRUSON) * Ansprüche; Beispiele * ---	1,2,4,6			
A	DE-A-3 618 517 (LION CORPORATION) * Ansprüche; Beispiele * -----	1,2,6			
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt					
Recherchemort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer			
DEN HAAG	19 OKTOBER 1993	HELPS I.M.			
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE					
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet	T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze				
Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie	E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldeatum veröffentlicht worden ist				
A : technologischer Hintergrund	D : in der Anmeldung angeführtes Dokument				
O : nichtschriftliche Offenbarung	L : aus andern Gründen angeführtes Dokument				
P : Zwischenliteratur	A : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument				